

AT-NO: JP363216346A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63216346 A

TITLE: METHOD FOR ETCHING ORGANIC SUBSTANCE

PUBN-DATE: September 8, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUDO, HITOSHI

TAWARA, AKIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD N/A

SUMITOMO METAL IND LTD N/A

APPL-NO: JP62049322

APPL-DATE: March 4, 1987

INT-CL (IPC): H01L021/302

US-CL-CURRENT: 257/E21.256, 438/714 , 438/FOR.117

ABSTRACT:

PURPOSE: To ash and etch a resist in all states at high speed and surely by a method wherein a gas to which, in addition to oxygen, one out of nitrogen, ammonia, nitrogen dioxide and water has been added is introduced into an electron cyclotron resonance plasma.

CONSTITUTION: A gas to which, in addition to oxygen, at least one out of nitrogen, ammonia, nitrogen dioxide and water has been added is introduced into an electron cyclotron resonance plasma; said gas is decomposed in the plasma and removes an organic substance. For example, an ECR plasma system, as shown

in the figure, which is composed of a plasma chamber 2 to generate a plasma 5 by using a microwave 3 and a magnetic coil 4 and of a reaction chamber 1 is used in order to remove a resist 22 including a P-implanted resist region 24 on a semiconductor substrate 21 under the following conditions: 20 CCM of oxygen, 3 CCM of ammonia and a pressure of 0.1 mTorr ∼ 2 mTorr.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-216346

⑬ Int.CI.⁴
H 01 L 21/302識別記号
F-8223-5F
H-8223-5F⑭ 公開 昭和63年(1988)9月8日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機物のエッティング方法

⑯ 特願 昭62-49322

⑰ 出願 昭62(1987)3月4日

⑱ 発明者 工藤 均 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発明者 田原 章博 大阪府大阪市此花区島屋5丁目1番109号 住友金属工業株式会社製鋼所内
 ⑳ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 出願人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ㉒ 代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

有機物のエッティング方法

2、特許請求の範囲

- (1) 電子サイクロトロン共鳴プラズマ中に、酸素に加えて、窒素、アンモニア、二酸化炭素あるいは水の少くとも1つを添加したガスを導入し、前記ガスを前記プラズマ中で分解して有機物を除去することを特徴とする有機物のエッティング方法。
- (2) 有機物が半導体基板上のレジストであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の有機物のエッティング方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、半導体素子等の製造に用いられるレジスト等の有機物のエッティングあるいは灰化方法に関するもので、とりわけ、損傷の少ない高速のエッティング、灰化方法に関するものである。

従来の技術

半導体素子の高速化・高性能化に伴い微細化がはかられている。微細加工とりわけエッティングでは、プラズマを利用した方法が用いられている。RIE (Reactive Ion Etching) は、最も一般に用いられるエッティング方法であるが、近年 RIEによるダメージ(損傷)の問題が提起されている。すなわち、プラズマ中からシースにより引き出されたイオンが大きなエネルギーを持つため半導体基板に中性トラップ、結晶欠陥などを誘起する現象である。この事はエッティングに限らず、エッティングのマスクとなったレジストの除去(灰化、アッシング)時にも同様に起こる問題であるが、エッティングに比べてこれまで大きな進展がなかった。

しかしここ1~2年、灰化方法およびその装置について多くの発表がなされている。例えば、

マイクロ波アッシングシステム MAS-800

キャノン販売(株)

フォトレジストストリッパー モデル101

MATRIX(USA)

ダメージフリーアッティング装置 TCA-2300

東京応化工業(株)

レジストストリッパー

After Glo DPR.

MTI (U.S.A.)

これらの装置はいずれも低ダメージ、ハイスループット(高処理能力)をねらった枚葉式のアッティング(灰化・除去・ストリッパー)である。

枚葉式にする事によって、上述の装置では半導体基板一枚一枚に最適な条件を設定できるという利点があるが、一方、スループット(処理能力)はどうしても低下してしまう。従って高速化(灰化速度の向上)をはかる事によってスループットの向上をねらっているものである。高速化のためには2つの方法が提案されている。

- ① CF₄ , SF₆ 等のガスを添加する事によりフッ素と炭素の反応を利用して、除去速度を向上させる。
- ② N₂O , H₂ 等のガスを添加して酸化だけでなく部分的に還元雰囲気を形成し、蒸気圧の高い還元生成物を生成させる事により除去

いため、ほとんどはラジカルによる灰化機構が主である。従って、半導体基板へのりんのイオン注入のマスクに用いたレジストなどのように、表面に変質層が形成された場合には、極端に灰化速度が低下してしまうあるいはまったく灰化する事ができない。また通常のレジストにおいても、加熱(200~250°C)しないと灰化速度を大きくする事はできない。加熱は、100°C程度であれば、あまり問題がないが、200°C以上になれば Na⁺ , K⁺ 等の不要な金属イオンがシリコン等の半導体基板中に拡散しやすくなり好ましくない。

ところで、ECR(Electron Cyclotron Resonance)という現象が知られており、この方法を使えば、プラズマの密度を10⁻²~10⁻³程度に高める事ができる。また発散磁場によりプラズマが引き出されるので10~50.0V程度のイオンを効率的に利用する事ができる。本発明はこの方法は有効に用いることに着目し、あらゆる状態のレジストに対して高速かつ確実に灰化、エ

速度を向上させる。

発明が解決しようとする問題点

先に説明した二つの方法のうちフッ素を添加する①の方法は、半導体基板下地の一部であるSi, SiO₂ のエッチレートも増加するため好ましくない。

また、N₂O, H₂ 等の還元性のガスを添加する②の方法も、N₂O, H₂ といった危険なガスを用いるため、ガスの取扱いが容易ではなく、水素の場合には爆発防止のために3~4%の添加量以下にしなければならないなど制約が大きい。

また、上述した従来の装置では、通常は高周波あるいはマイクロ波をプラズマ生成のエネルギー源として用いているが、この場合プラズマの密度はあまり高くなく(10⁻⁴~10⁻⁶程度)、プラズマ中のラジカルおよびイオンの量を多くしないと灰化速度が大きくならないので、ガス圧力を高くして全体のラジカルあるいはイオンの量を増大させている。しかしこのような高い圧力では、イオンはほとんどエネルギーを持たずまた寿命も短

チングを可能とするものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、ECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマを発生させ、有機物をエッチングあるいは灰化するに際し、酸素に加えて、窒素・アンモニア・二酸化窒素あるいは水の少なくともいずれかを添加したガスを、前記プラズマ中で分解してレジスト等の有機物を除去する方法である。

作用

ECRプラズマ中では、通常は分解しにくいN₂(窒素)でも高率で分解され、Nラジカルを生成しているので、周辺のOラジカルとの共存により実効的にN₂Oを添加したのと同じ効果が得られた。N₂Oの効果は、還元剤としての作用が考えられるが、ECRプラズマ中ではNラジカルが高率で生成するので、ラジカルの生成されやすいN₂O, NO等が生成しているものと推測される。なお、窒素の他にもNH₃, NO₂, H₂Oといったガスを導入しても類似の効果がある。

本発明の方法ではりんイオン注入したレジス

トに対しても十分のエッチレートを有している。また灰化時の加熱の必要はない。

このように ECR プラズマを利用すれば、 N_2O 、 H_2 といった取扱いに注意を要するガスを使う必要はなく、 N_2 、 NO_2 、 NH_3 あるいは H_2O を添加する事で N ラジカル、 H ラジカルが発生し、 N_2O 、 H_2 を添加したのと同等の効果を得る事ができ、あらゆる状態のレジストを高速で灰化・エッティングする事ができる。

実施例

第1図は、本発明に用いる ECR プラズマ装置の概要を示したものである。この装置は大きく分けて二つの部分、反応室1とプラズマ室2より構成されている。プラズマ室2は、マイクロ波3とマグネットコイル4によりプラズマ5を発生させるための室である。ガス6はプラズマ室2の上部あるいは反応室1の上部から導入される。7はコイルの冷却水である。反応室1の中にはウェハ(半導体基板)8が置かれ、排気ポンプ9につながっている。

素のみでは、 $0.8 \sim 1.2 \mu m/min$ 程度の灰化速度であったが、例1～例4はこの速度の1.5～2倍が達成される。

本発明において、酸素にたとえば窒素を混入させる場合の灰化速度の向上の機構については次のように説明する事ができる。第2～4図は、プラズマ中に N_2O を導入した場合であり、第3図は通常のプラズマに N_2 を、また第4図は ECR プラズマに N_2 を導入した場合である。ここで、プラズマの比率を通常では 10^{-6} 、ECRでは 10^{-3} 、 N_2 から発生したラジカルおよびイオンと O_2 から発生したラジカルおよびイオンから N_2O に起因するラジカルあるいはイオンが生成する確率を 10^{-2} と仮定し、混入する N_2O あるいは N_2 は、 O_2 の%と固定している。

第2図の N_2O の場合では、 N_2O 分子でも反応性が高い。第3図の N_2 の場合は反応性が低いので、そのままの状態ではほとんど灰化速度の向

用いるガスは、例えば次の様である。

(例1)

O_2	10～50CCM
N_2	1～10CCM

(例2)

O_2	10～50CCM
NH_3	1～10CCM

(例3)

O_2	10～50CCM
NO_2	1～10CCM

(例4)

O_2	10～50CCM
H_2O	(この酸素は H_2O のキャリアガスとしても用いる)
H_2O (液体)	1～10CCM

使用圧力は、 $0.1 \sim 3 \text{ m Torr}$ 程度、プラズマ室とウェハとの距離は、 $50\text{mm} \sim 150\text{mm}$ の範囲である。例1～例4を用いてウェハ上上のホトレジストを灰化したとき、 O_2 のみの場合に比べ $1.5 \sim 2$ 倍の灰化速度が得られた。すなわち、酸

素のみでは、 $0.8 \sim 1.2 \mu m/min$ 程度の灰化速度であったが、例1～例4はこの速度の1.5～2倍が達成される。

上に寄与しない。また N_2 から発生するラジカルおよびイオンは、密度が低く効果が低い。しかし第4図の ECR プラズマの場合は、 N_2 から発生するラジカルおよびイオンの密度が高く、 O_2 に起因するラジカルおよびイオンと反応して、N および O を含んだラジカルあるいはイオンが比較的高密度で生成するので、実質的に N_2O を添加した場合と同等の結果が得られる。

以下、図面を用いてりんイオン注入後のレジスト除去の手順について説明する。

第5図(a)では半導体基板21上にレジスト22がバターン出しされており、レジスト22をマスクとしてP(りん)がイオン注入された状態が示されている。開口部にはP注入層23が形成され、レジスト22の表面にはP注入レジストの領域24ができる。第5図(b)では、本発明の方法によりP注入レジスト領域24を効果的に除去したとの状態が示されている。このときの条件は、たとえば酸素20CCM、アンモニア3CCM、圧力 $0.1 \text{ m Torr} \sim 2 \text{ m Torr}$ である。第5図

(c)では残りのレジスト22を高速で除去した後の状態が示されている。このときの条件は、たとえばガス20CCM、窒素3CCM、圧力0.1mTorr～2mTorrである。このように、本発明では容易かつ確実にレジストの除去が可能となる。なお、P注入レジスト領域24と残りのレジスト22の除去で条件を変えているのは、質の異なるレジスト間で熱膨張率の違いによりはがれが生じる事のないようにしているためである。

なお、本発明はレジストの灰化について説明したが、近年の微細化に伴い、フォトリソグラフィーの分野では、二層レジスト、三層レジスト法と呼ばれる手法が用いられており、下層のレジストを垂直に加工する必要性がある。本発明は、灰化に限らず、デスカムやこのような方向性を必要とするレジストのエッティングにも適用可能である。BCR装置は、イオンの方向性のバラツキが少なく、微細加工が可能であり、エッチャートとしても十分な値である。

発明の効果

第1図は本発明に用いるBCRプラズマ装置の概略図、第2図～第4図はエッティング機構を説明する図、第5図(a)～(d)は本発明を用いた方法の一例を示す工程断面図である。

1……反応室、2……プラズマ室、3……マイクロ波、8……ウェーハ。

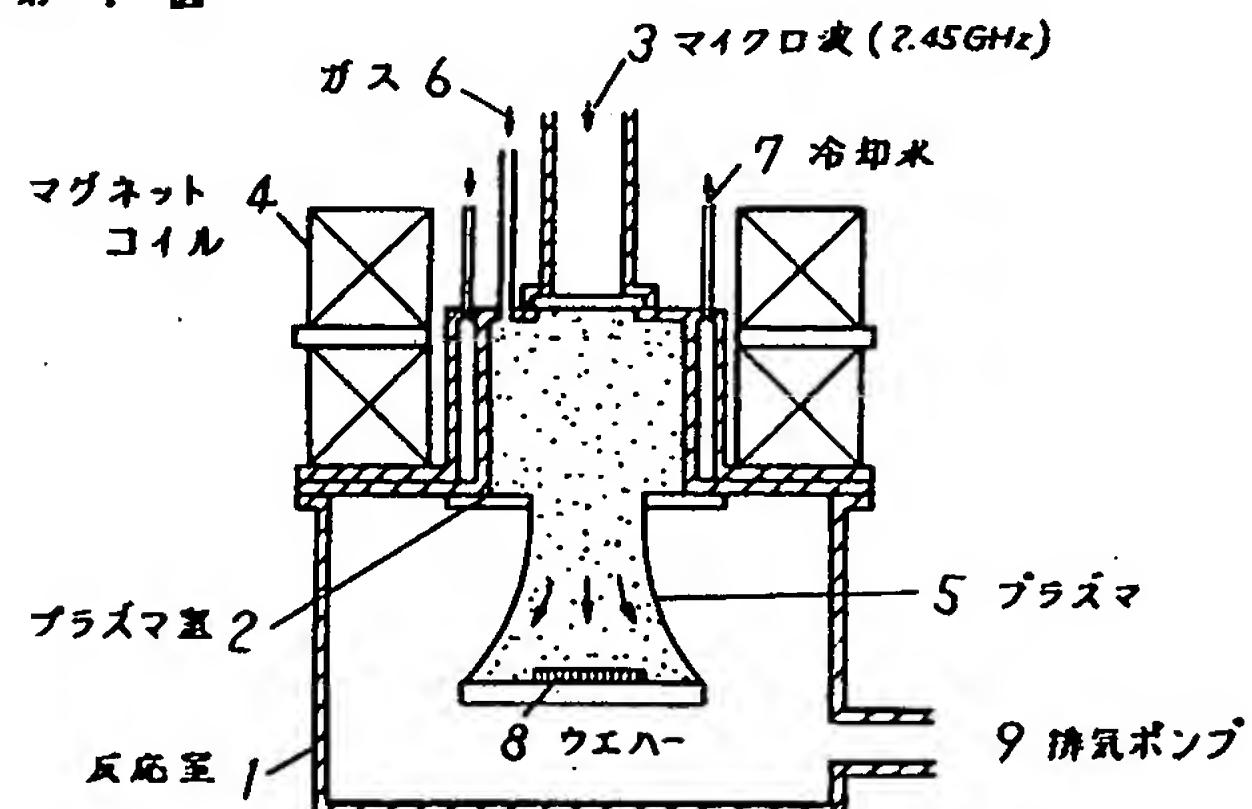
代理人の氏名 弁理士 中尾敏男ほか1名

以上説明したように本発明では、BCRプラズマ装置をレジストのエッティング、アッシングに用いる事により、従来の装置で用いていたN₂O、H₂といった危険で取扱いに注意を要するガスのかわりに、N₂、NO₂、NH₃、H₂Oといった比較的取扱いの容易で安全なガスを用いる事ができる。エッティングあるいはアッシングレートは、従来並かそれ以上の値が得られており(2.0～2.4 μm/min)、十分に実用的である。またまったく加熱する必要はないので金属イオンによる汚染の心配も少ない。

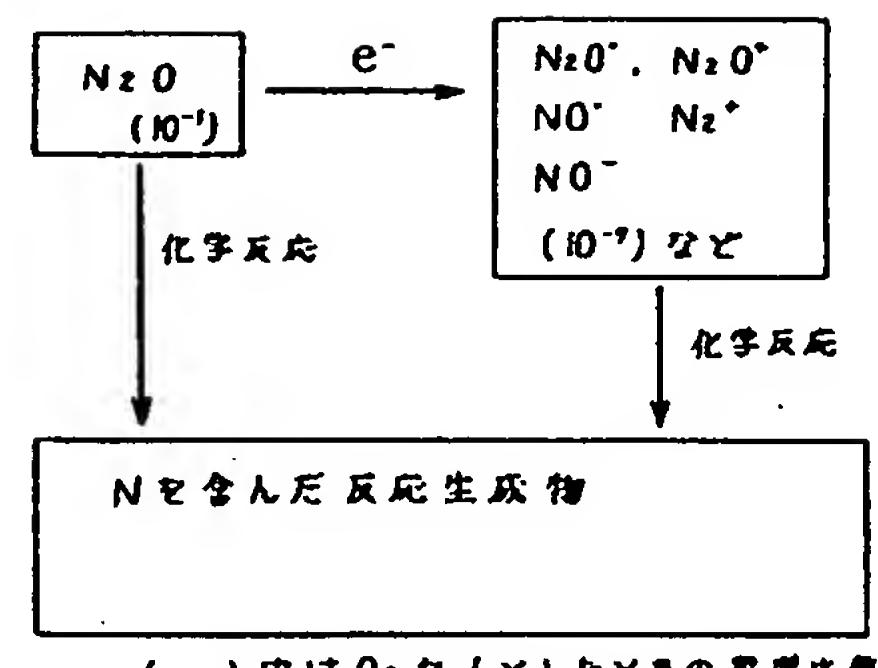
尚NH₃については、従来の例で説明した灰化装置においても、いくぶんかの灰化速度の向上が認められる事があるが、これはNH₃が比較的分解しやすく、Nおよびラジカルが生成しているためであると考えられる。BCRプラズマ装置は、これらの装置よりもイオンの比率が高く、イオンのエネルギーも2～5倍程度あるので灰化速度の向上の程度は一層顕著である。

4. 図面の簡単な説明

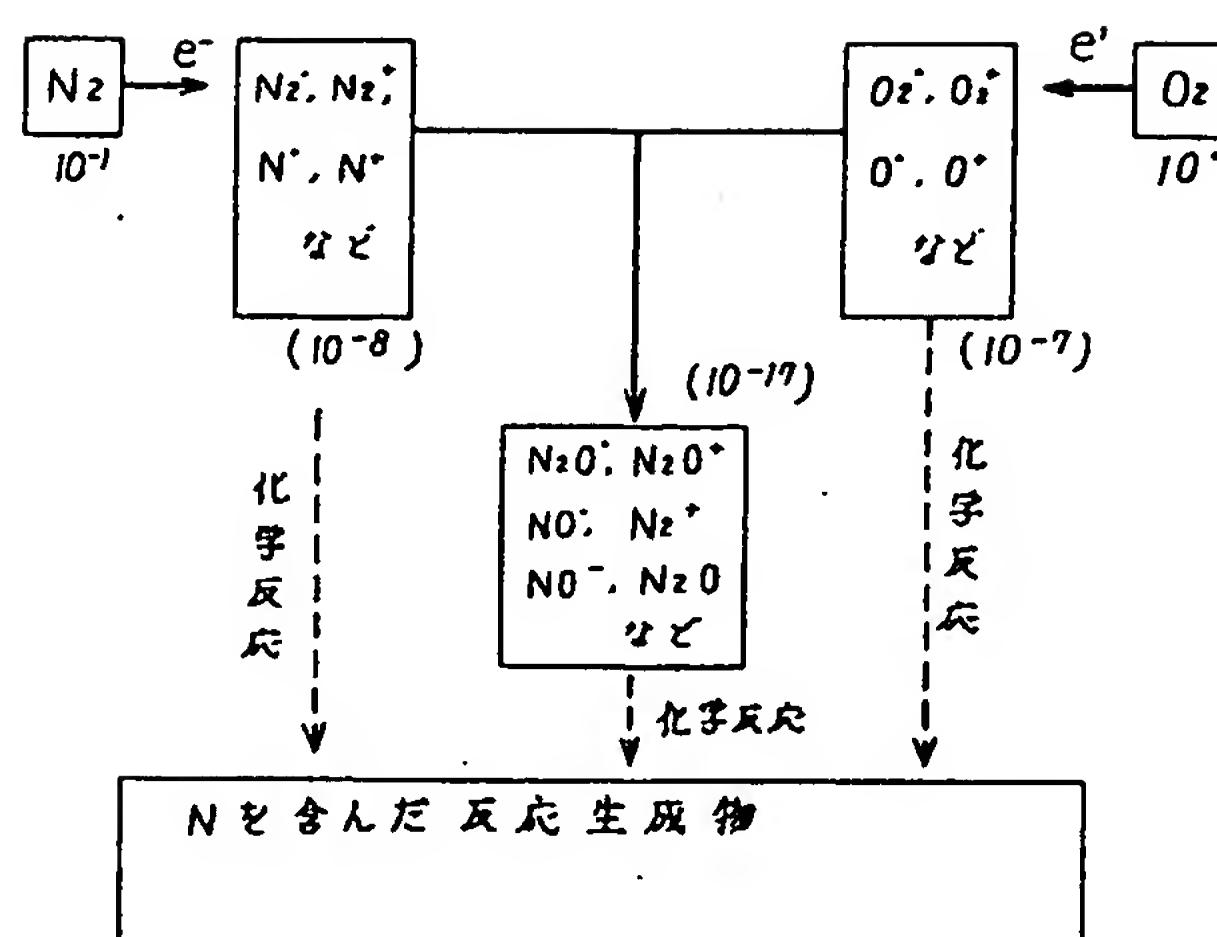
第1図



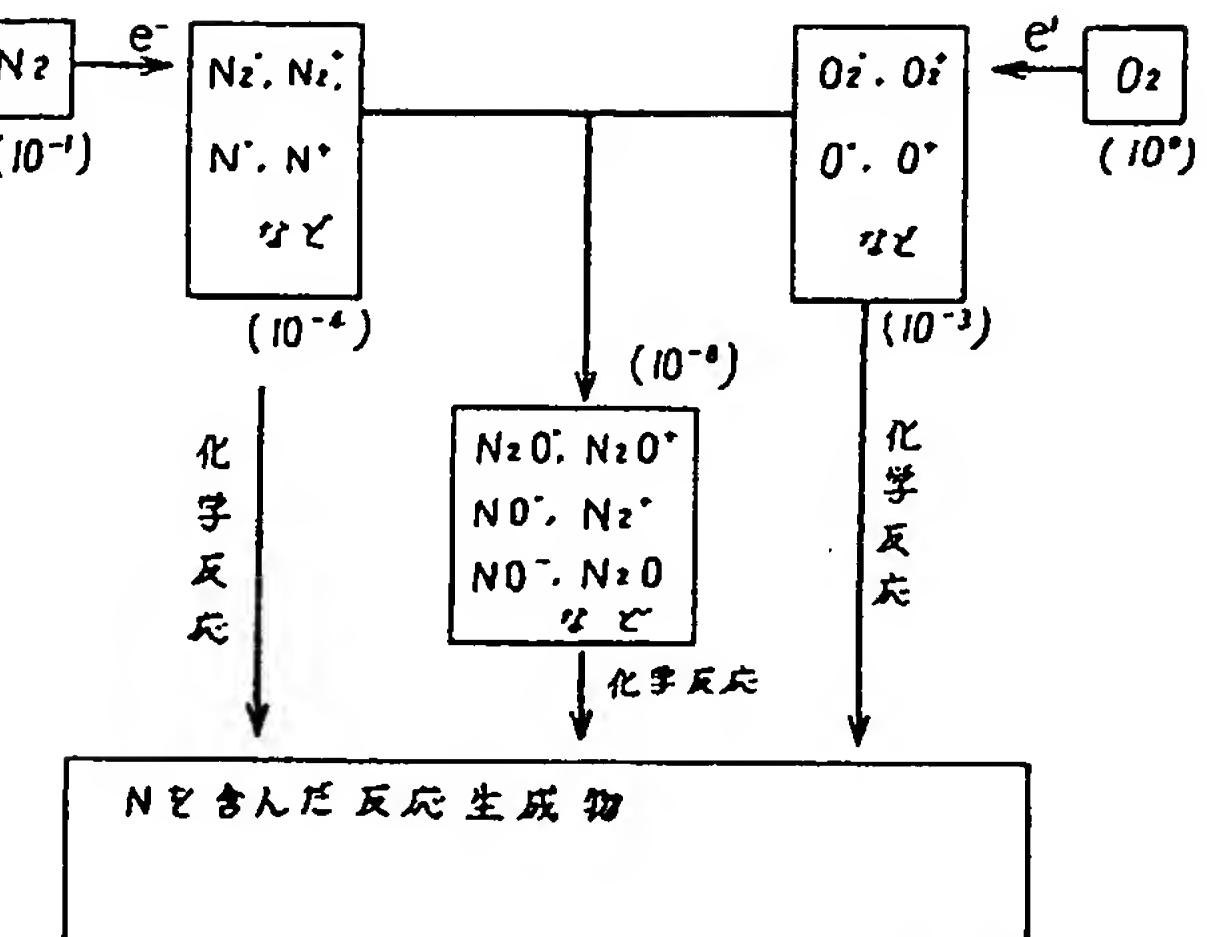
第2図



第3図

() 内は O_2 を 1 としたときの濃度比率

第4図

() 内は O_2 を 1 としたときの濃度比率

第5図

